KOSMOS

CZASOPISMO

POLSKIEGO TOWARZYSTWA PRZYRODNIKÓW IM. KOPERNIKA

(BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ POLONAISE DES NATURALISTES „KOPERNIK")

REDAKTOR:

PROF. JULIAN TOKARSKI

ROCZNIK XLII.

ZA ROK

1917

LWÓW.

NAKŁADEM POLSKIEGO TOWARZYSTWA PRZYRODNIKÓW IM. KOPERNIKA.

NA SKŁADZIE W KSIĘGARNI GUBRYNOWICZA I SYNA.

I. Związkowa drukarnia we Lwowie, ulica Lindego l. 4.

chowskiego w rocznikach naszych będzie zapisane złotemi głoskami, a pamięć o nim trwać będzie w najdalsze pokolenia przyrodników polskich, dopóki w tym narodzie nie wygaśnie kult dla najwyższych objawów ducha ludzkiego...

Przemówienie p. St. Lorii p. t.: Znaczenie prac M. Smoluchowskiego we fizyce współczesnej.

Szanowne Panie! Szanowni Panowie!

W r. 1893. ukazała się pierwsza, w r. 1917. ostatnia rozprawa naukowa Maryana Smoluchowskiego. W ciągu 24 lat zdobył sobie Smoluchowski wytrwałą i pilną pracą w różnych dziedzinach wiedzy fizycznej stanowisko najlepszego fizyka w Polsce, a w ostatnich latach życia uznawano i ceniono Go powszechnie, jako jednego z tych, którzy kroczą w pierwszym szeregu twórców nauki europejskiej.

Plon ćwierćwiekowej, nader owocnej i szczęśliwej pracy badawczej jest zbyt bogaty, by mógł się zmieścić w ciasnych ramach krótkiego, niespełna godzinę trwającego, przemówienia. Gdybym chciał roztoczyć tu przed słuchaczami wierny obraz całkowitej naukowej działalności Zmarłego, zdołałbym może zaledwie wymienić tytuły Jego rozpraw i nakreślić pobieżnie teren zagadnień, którym szczególną poświęcał uwagę.

Lecz nie to ma być celem naszego zebrania.

Zgromadziliśmy się tutaj, by oddać cześć Jego pamięci, by złożyć hołd należny zasłudze; a uczynimy to w sposób najgodniejszy, jeśli postaramy się zrozumieć, jakie nowe, cenne a nieprzemijające wartości dorzucił do wiecznego skarbca wiedzy, jakie prawdy i odkrycia zostawił współczesnym, jakie ziarna nowych poznań, jakie wskazania na przyszłość przekazał w spuściźnie potomnym.

Dlatego sądzę, że najlepiej wywiążę się z poruczonego mi zadania, jeśli przedstawię znaczenie wyników badań M. Smoluchowskiego dla fizyki współczesnej, jeśli nakreślę obraz jego działalności naukowej na tle zagadnień właściwych epoce, z której wyszedł, w której działał i którą plonem swej pracy wzbogacił. Jasnym i wyraźnym stanie się ten obraz wówczas dopiero, gdy uprzytomnimy sobie, około jakich za-

gadnień skupiały się wysiłki twórców filozofii przyrody w za raniu XX. stulecia.

Z końcem pierwszej połowy XIX. wieku, między rokiem 1840-tym a 50-tym położyli R. Mayer, Joule i Helmholtz fundament pod ten monumentalny, zda się na wieki budowany gmach wiedzy o przyrodzie, jakim jest termodynamika. Sformułowali zasadę „zachowania energii“, stwierdzili niemożność istnienia „perpetuum mobile“, znaleźli klucz, według którego ułożony jest bilans dochodów i wydatków w tym wiecznym warsztacie pracy, jakim jest — przyroda: Każdemu ciału, czy układowi ciał, przypisać można pewną liczbę *(E)* zależną tylko od chwilowego stanu układu, która oznacza jego energię; jej zmiana jest miarą wydanej na zewnątrz, czy pobranej pracy, wydzielonego względnie pochłoniętego ciepła.

Ale już w latach 1850 i 1852 zauważyli Clausius i Kelvin, że zasada zachowania energii, sama przez się, nie wystarcza do określenia rzeczywistego przebiegu zmian w świecie materyalnym. Nie byłoby sprzeczne z tą zasadą, gdyby kamień zamiast spadać wznosił się samodzielnie do góry, kompensując nagromadzoną w ten sposób energię utratą odpowiedniej ilości ciepła. Nie byłoby naruszeniem pierwszej zasady termodynamiki, gdyby ciało gorące stało się jeszcze gorętszem na koszt ciepła odebranego zimniejszemu otoczeniu, lub gdyby powietrze zagęszczało się samo przez się w pewnej przestrzeni, płacąc za ten zysk energii odpowiednią ilością wydzielonego na zewnątrz ciepła.

Ale w doświadczeniu codziennem, pospolitem, makroskopowem zjawisk podobnych nie obserwujemy. Wszystko, co się wokół nas dzieje w okresach czasu porównywalnych z trwaniem życia jednostki, pokolenia czy ludzkości całej, dzieje się w sposób nieodwracalny. Co się raz stało nigdy się samo przez się, bez śladów, nie odstanie. Przebieg zjawisk w przyrodzie odbywa się w pewnym kierunku, a jeśli nauka ma dać wierny obraz tego, co się dzieje, winna też określić kierunek, w jakim się potoczą losy zamkniętego, wyodrębnionego od reszty świata i samemu sobie pozostawionego układu.

Owóż układ ten — o ile nie był już przypadkiem zupełnie zrównoważony — będzie przechodzić przez szereg ko-

lejno po sobie następujących stanów drogą zupełnie określoną, jak gdyby zdążał do pewnego kresu. Clausius i Kelvin stwierdzili, że w ciągu tych przemian nigdy nie przejdzie ciepło z ciała zimniejszego do cieplejszego i nigdy żaden motor nie będzie pracował kosztem ciepła zaczerpniętego z zimniejszego otoczenia. Na tem spostrzeżeniu oparli twierdzenie, iż można te kolejno po sobie następujące, a pod względem zawartości energii równoważne sobie stany ponumerować według pewnego prawa. Prowadząc układ od stanu początkowego do któregokolwiek ze stanów następnych drogą fikcyjną, odwracalną i kontrolując krok za krokiem przychód i rozchód w bilansie energii, znaleźli dla każdego stanu pewną liczbę (S), określoną krótko mianem entropii. Ona pozwala wygłosić t. zw. drugą zasadę termodynamiki w jednem zdaniu, które mówi: układ pozostawiony samemu sobie może przejść tylko do takich stanów, które mają entropię wyższą, niż stan początkowy.

Wiadomo, że druga zasada termodynamiki stanowiła potężną dźwignię rozwoju fizyki i chemii, że dzięki pracy Helmholtza, vant'Hoffa, Gibbsa, Duhema, Ostwalda, Nernsta i innych stała się w latach 1873—1889 podwaliną współczesnej chemii fizycznej. Pod sztandarem t. zw. energetyki gromadziła się coraz liczniejsza rzesza reprezentantów nauk ścisłych. Szczególnie chemików nęciła ta nowa, w narzędzia analizy matematycznej wyposażona, w sam przebieg procesów chemicznych wnikająca i nader płodna metoda badania. Olśnieni jej wynikami, szybko, zbyt nieraz pochopnie zapominali o dawnej, do niedawna jedynej, wypróbowanej swej przewodniczce, a starej, zasłużonej teoryi atomistycznej.

Atomistyka, poczęta przez Gassendiego, Boyle'a i Daniela Bernouilliego, podniesiona do rzędu teoryi naukowych przez Daltona (1805) i Avogadrę (1811), wszechwładnie panująca w chemii od czasu Berzeliusa (1820), weszła w pierwszej połowie XIX. w. w okres chwilowego zastoju. Sformułowanie pierwszej zasady termodynamiki stało się bodźcem jej nowego rozwoju.

Skoro ciepło jest równoważne pracy i energii mechanicznej, przeto można je — twierdzili atomiści — zidentyfiko-

wać z ruchem atomów, czy drobin ciała materyalnego. Zadanie teoryi uprości się wówczas niezmiernie. Wystarczy bowiem przypuścić, że między atomami czy drobinami ciała działają siły zależne w pewien określony sposób tylko od ich położenia wzajemnego, a będzie można każdy zbiór ciał materyalnych uważać za układ czysto mechaniczny, złożony wprawdzie z niezmiernie wielkiej liczby cząsteczek, ale podległy znanym i prostym prawom mechaniki klasycznej. Zadadaniem teoryi ciepła będzie wówczas: podać interpretacyę kinetyczną wielkości charakteryzujących stan układu, jakoto gęstości (ϱ), ciśnienia (p), temperatury (T), energii (E) i entropii (S).

Wiadomo, że program ten wykonano w zupełności tylko w zastosowaniu do płynów a zwłaszcza gazów.

Joule i Krönig, Clausius i Maxwell dorzucali cegiełkę po cegiełce do tego dzieła, które streszcza się w prostej formule równania stanu gazu doskonałego.

Gęstość (ϱ) cząsteczki gramowej gazu zawartej w objętości V jest równa masie (m) drobiny pomnożonej przez przeciętną liczbę (N) drobin i podzielonej przez objętość (V)

$$\varrho = \frac{Nm}{V}.$$

Ciśnienie (p) cząsteczki gramowej gazu doskonałego, jednoatomowego, zamkniętego w objętości (V) w stałej temperaturze, a złożonego z N drobin o masach m, oblicza się z formuły

$$p = \frac{1}{3} \frac{Nmc^2}{m}$$

gdzie c^2 jest średnim kwadratem prędkości, obliczonym przez Maxwella przy pomocy znanego prawa rozdziału prędkości na poszczególne drobiny.

Maxwell nauczył nas patrzeć na ten związek z innego jeszcze punktu widzenia. Pomyślmy, że na każdej cząsteczce, poruszającej się ruchem molekularnym po zygzakowatym torze, umieszczono mikroskopijnych rozmiarów obserwatora i że kazano mu notować co pewien czas prędkość swego wehikułu, zmienną podczas tej pełnej przygód t. j. spotkań podróży. Na podstawie takich raportów moglibyśmy obliczyć średnią energię kinetyczną każdej cząstki za pewien dłuższy przeciąg czasu.

Okazałoby się wówczas, że ta średnia energia kinetyczna

$$\frac{1}{2} m c^2 = L$$

byłaby tasama dla wszystkich cząsteczek gazu.

Ciśnienie p możnaby więc wyrazić także związkiem

$$p = \frac{2}{3} \frac{NL}{V}$$

a porównanie z doświadczeniem, które daje:

$$p = \frac{RT}{V}; \quad R = 8{\cdot}3 . 10^7$$

pozwoli określić:

$$L = \frac{3}{2} \frac{RT}{N}$$

jako miarę temperatury badanego gazu.

Stąd krok już tylko do obliczenia całkowitej energii naszego układu. Jeśli energia jednej cząsteczki jest L a liczba ich N przeto:

$$NL = \frac{3}{2} R\, T.$$

Kinetyczną interpretacyę ostatniej z wymienionych wielkości, charakteryzujących stan gazu, jego entropii — podał w r. 1868 Ludwig Boltzmann. Zauważył, że dziennik owego mikroskopijnego obserwatora, podróżującego na cząsteczce gazu, zawiera treść o wiele bogatszą. Jeśli mianowicie gaz miał temperaturę jednostajną i stałą, wówczas liczby, wyrażające prędkości poszczególnych cząsteczek, będą obrazem zupełnego chaosu. Każda cząstka zdana jest wtedy na los ślepego przypadku; wartość i kierunek jej prędkości zmieniają się tak nieregularnie, że nie podobna się dopatrzyć żadnego porządku w następstwie tych zmian. Co więcej. Jeślibyśmy umyślnie, z pewnym nakładem pracy, porządek jakiś ustalili, jeślibyśmy np. cząsteczki szybsze umieścili na dnie, wolniejsze w górnej części naczynia i pozostawili układ samemu sobie, porządek ten zostałby skutkiem spotkań niebawem zakłócony — układ zdążałby sam znowu do chaosu. Rozważania statystyczne pouczają, że stan układu, w którym ruch cząsteczek jest w pewien sposób uporządkowany, będzie przeciętnie znacznie mniej prawdopodobny niż stan chaosu. Zatem układ zamknięty, izolowany, pozosta-

wiony samemu sobie, zdążać będzie zawsze od stanów przeciętnie mniej prawdopodobnych do bardziej prawdopodobnych. Termodynamika mówi, że układ zdąża w tych warunkach do stanów, scharakteryzowanych większą wartością entropii. Pomiędzy entropią a prawdopodobieństwem pewnego stanu powinien więc zachodzić jakiś prosty związek. Boltzmann pokazał istotnie, że entropia pewnego stanu da się obliczyć z jego prawdopodobieństwa (W), że mianowicie:

$$S = \frac{R}{N} \log W,$$

gdzie R i N mają to samo znaczenie co poprzednio. Taką jest istotna, w najpopularniejszej formie wyrażona, treść sławnego twierdzenia Boltzmanna, znanego pod nazwą: *„das H-Theorem“*. Musiałem z niem zapoznać słuchaczy; kto go bowiem nie zna, nie zdoła zrozumieć treści, ani pojąć znaczenia, prac Smoluchowskiego.

Dzięki temu twierdzeniu osiągnęła teorya atomistyczna tensam stopień doskonałości co termodynamika. Jej twierdzenia, metody i prawa wystarczały nietylko do wytłómaczenia empirycznie poznanych właściwości gazów, ich ściśliwości, rozszerzalności, przewodnictwa cieplnego, dyfuzyi i lepkości, ale wykazywały też znaczny stopień sprawności heurystycznej, pozwoliły przewidzieć cały szereg zjawisk, które dopiero potem, *a posteriori*, doświadczalnie sprawdzono. Do tych tryumfów teoryi kinetycznej należy, jak wiadomo, stwierdzenie faktu, że lepkość nie zależy od gęstości, oraz obliczenie zgodnej z rzeczywistą wartości ciepła właściwego pary rtęci, jako gazu jednoatomowego.

W tym okresie około r. 1880 była więc teorya kinetyczna potężną i godną rywalką termodynamiki — lecz oto w tym właśnie czasie, powstała najsilniejsza przeciw niej opozycya.

Na arenę turnieju myślowego wystąpili teoretycy poznania, podnosząc przeciwko atomistyce zarzuty zarówno metodologicznej, jak i filozoficznej natury. Raziła ich problematyczność podstawowych hipotez, niepokoił antropomorfizm pojęcia siły, używanego w teoryi kinetycznej, dopatrywali się błędnego koła w tłómaczeniu własności materyi ruchami atomów, których ani zobaczyć, ani bezpośrednio zbadać nie można, bo są tylko fikcyą, tworami naszej naukowej wyobraźni, kamykami,

któreśmy sami zrobili tak właśnie, aby z nich można układać dowoli mozaikowe obrazki teoryi.

Przejęci niewiarą i niechęcią do wszystkich modeli i obrazów, które nieraz może zręcznie ilustrują zjawiska, ale nie są ani koniecznem, ani jedynem ich wytłómaczeniem, wskazywali termodynamikę oraz niedawno odkryciem fal elektromagnetycznych wsławioną teoryę Maxwella-Hertza jako wzór doktryn naukowych. Bez arsenału tajemniczych sił i atomów, bez pomocniczych dźwigni, kół, trybów i sprężyn, tak chętnie używanych w teoryach atomistów zwłaszcza angielskich, wiążą one doświadczeniu dostępne cechy układów materyalnych sprzęgłami równań różniczkowych i pozwalają — jak się wyrazili Kirchhoff i Mach — opisywać w sposób jasny, ścisły, a możliwie zwięzły przebieg spostrzeganych zjawisk.

Jako spadkobiercy tego okresu walk o zasady przyrodoznawstwa, wiemy dziś, że były one w znacznej mierze wynikiem nieporozumienia, że różnica poglądów na rolę teoryi naukowych tkwi w różnicy skłonności i cech umysłowych badaczy, że zarzuty wspomniane nie dotyczą wartości samych teoryi, ale raczej doboru środków i metod, jakiemi posługują się różni uczeni przy badaniu przedmiotu nauki. W owym czasie jednak, mniej więcej 20 lat temu, zarzuty te nie mało przyczyniły się do tego, że atomistykę uznano za „hipotezę naiwną, dziecinną a conajmniej zbędną“.

O wiele poważniejszy był zarzut, który przeciwko atomistyce wytoczyli fizycy. Zjawiska mechaniczne, do których według teoryi kinetycznej sprowadzają się wszelkie objawy cieplne, są zawsze odwracalne. Każdy chwilowy stan zbioru cząsteczek, mających określone położenia i prędkości mógłby równie dobrze zmieniać się w jednym jak i w przeciwnym kierunku. Wystarczyłoby zmienić tylko kierunki prędkości na przeciwne, aby sprowadzić układ wstecz do pierwotnego stanu.

Zjawiska cieplne są natomiast nieodwracalne. Dwa kawałki metalu, o tejsamej temperaturze, stykające się ze sobą, nigdy, same przez się, nie przyjmą temperatur różnych. Możnaby więc sądzić, że istnieje zasadnicza różnica między zjawiskiem cieplnem a mechanicznem; że nie można ciepła sprowadzić do ruchu. Boltzmann powiedział, że ruch cieplny jest przypadkowy, nieregularny, ale przecież i przy-

padek mógłby zrządzić, że drobiny skierują się raz wszystkie w jedną stronę t. z. że ciało samodzielnie poruszy się kosztem swego ciepła — wbrew zasadzie wzrostu entropii. Przy zupełnie przypadkowych ruchach cząsteczek mieszaniny tlenu i azotu mogłoby się zdarzyć, że wszystkie cząstki tlenu skierowałyby się w jedną, wszystkie drobiny azotu w przeciwną stronę, słowem, że mieszanina sama rozmieszałaby się w naczyniu — znowu wbrew drugiej zasadzie termodynamiki.

Boltzmann starał się w odpowiedzi wykazać, że sprzeczność jest pozorna, że zjawiska odbywające się wbrew zasadzie wzrostu entropii są możliwe, ale niezmiernie nieprawdopodobne, że np. równomierne rozmieszczenie tlenu i azotu w 1 cm^3 jest 10^{19} razy prawdopodobniejsze niż ich samodzielne rozdzielenie, że wreszcie nieodwracalność procesów termicznych jest złudzeniem, wynikającem ze statystycznego charakteru praw doświadczalnych, w których przejawiają się tylko wartości średnie, a zacierają przypadkowe odstępstwa. Ale ani rachunki, ani subtelne rozważania nad możliwością ominięcia beznadziejnych konsekwencyi koniecznego ostatecznego kresu istnienia wynikającego z drugiej zasady termodynamiki — nie przekonały współczesnych. Rolę atomistyki uważano za skończoną.

Ze smutkiem pisał Boltzmann w latach 1895 i 1898 w przedmowach do swego podręcznika „*Vorlesungen über Gastheorie*“, że teorya kinetyczna wyszła teraz z mody, że spisuje jej wyniki, aby uratować od zapomnienia to, co już poznano. Z rezygnacyą mówi na końcu tego dzieła: „można na te „spekulacye spoglądać z uśmiechem: dobrze, ale przyznać „trzeba, że dają one obraz świata możliwy, wolny od sprze„czności wewnętrznych i pożyteczny; obraz, który nietylko „otwiera nowe horyzonty, ale i naprowadza na możliwość do„świadczeń, do których żadna inna teorya pobudki nie daje“. Nie przypuszczał pewnie wtedy, że ziarno przez niego rzucone padło już na żyzną glebę i rychło a wyda owoce.

Losy doktryn naukowych są równie zmienne jak losy człowieka. Rozwój elektromagnetycznej teoryi światła, pchniętej na nowe tory wysiłkiem Lorentza, okazał niebawem, że teorya atomistyczna ma jeszcze niewyzyskane zasoby żywotności. Od-

krycie Zeemana, prace J. J. Thomsona i jego uczniów nad prądem elektrycznym w gazach, promienie katodowe, promienie dodatnie, odkrycie nowych ciał promieniotwórczych, a wreszcie Plancka nad promieniowaniem oddały w nader szybkiem tempie poglądom atomistycznym władzę nad umysłami.

Uczniowie i zwolennicy Boltzmanna, którzy — jak się wyraził w jednym z odczytów Smoluchowski — „nie mogąc powstrzymać się od spekulacyi, powstrzymywali się od ich „ogłaszania, by nie kompromitować się publicznie“, którzy „nieraz długo wahali się i ociągali z ogłoszeniem swych przyczynków do teoryi kinetycznej“, znaleźli się znowu wśród chętnych, pod sztandarem atomistyki gromadzących się słuchaczy. W gronie tych niewielu wiernych, a mających wiele nowego do powiedzenia, znajdował się i Smoluchowski. W r. 1904 w Boltzmann-Festschrift ukazała się rozprawa p. t. „*Über die Unregelmässigkeiten in der Verteilung von Gasmolekülen und deren Einfluss auf Entropie und Zustandsgleichung*“.

Smoluchowski ujął w niej problem konfliktu atomistyki z termodynamiką w sposób niezmiernie bystry i zadziwiająco prosty. Zarzut, podniesiony przez fizyków przeciwko atomistyce, był istotnie niesłuszny. Odpowiedź Boltzmanna była trafna — ale nie wyczerpująca. Sprzeczność, odnosząca się do istnienia zjawisk nieodwracalnych jest rzeczywiście pozorna. Wobec wielkiej liczby cząsteczek, które możemy obserwować tylko gromadnie i tylko przez czas stosunkowo bardzo krótki, nie można się nawet spodziewać, by owe zjawiska nieprawdopodobne, z termodynamiką sprzeczne, wystąpiły wyraźnie. Ale przekonywującym stanie się ten argument dopiero wtedy, gdy się nam uda pokazać, że takie zjawiska istnieją rzeczywiście, kiedy podamy przykład, w którym t. zw. zjawisko nieodwracalne przebiega w kierunku odwrotnym. Przykładów takich jest wiele — lecz chcąc je znaleść, należy ich szukać w układach, których cząsteczki, biorące udział w zjawisku, są stosunkowo nieliczne; należy również zamiast zwykłych makroskopowych metod badania użyć mikroskopowych, które pozwolą śledzić losy nie tłumu całego, lecz poszczególnych jednostek. Mikroskop, przez który moglibyśmy patrzyć na jedną i tęsamą cząsteczkę przez czas dłuższy, objawiłby nam wówczas

to, co było zawarte w dzienniczku owego fikcyjnego mikroskopijnego obserwatora; ujawniłby te nieprawdopodobne odchylenia od wartości przeciętnej liczby, przeciętnego przesunięcia, czy przeciętnej prędkości cząsteczek, które przy badaniu zjawisk tłumnych zacierały się, gubiły i uchodziły uwagi.

Wyobraźmy sobie naczynie zamknięte, wypełnione gazem w stanie normalnym. Pomyślmy, że gaz pozbawiony jest ciężkości i znajduje się w zupełnej równowadze termodynamicznej. Wydzielmy w myśli kostkę o objętości 1 cm^3 w samym środku naczynia. Ile w niej będzie cząsteczek? Teorya kinetyczna mówi: $2{,}76.10^{19}$. Wszelako jeśli zważymy, że cząstki gazu są w bezustannym bezładnym ruchu, że więc przez pomyślane ściany kostki coraz to inne indywidua wchodzą i wychodzą że położenie, wartość i kierunek prędkości każdej drobiny są zupełnie przypadkowe — zrozumiemy, że liczba powyższa może mieć tylko znaczenie p r z e c i ę t n e j, że rzeczywiste nagromadzenie cząsteczek w kostce będzie w każdej chwili inne, raz mniejsze, to znowu większe, a odchylenia od normy mogą, niekiedy, przypadkowo, dochodzić i do znacznych wartości.

S m o l u c h o w s k i pokazał, że stosując rachunek prawdopodobieństwa można obliczyć średnią wartość odchylenia od przeciętnej normy. Jeżeli przeciętną liczbę cząsteczek oznaczymy przez ν, rzeczywistą w danej chwili przez n, wówczas stosunek nadmiaru chwilowego do przeciętnej, czyli

$$\frac{n - \nu}{\nu} = \delta$$

mierzy „zagęszczenie“, a średnia jego wartość jest

$$\sqrt{\overline{\delta^2}} = \frac{1}{\sqrt{\nu}}$$

Można także obliczyć prawdopodobieństwo tego zagęszczenia, a szczególnie interesującym okazał się wynik tego rachunku w zastosowaniu do przykładu, w którym objętość uważana zawiera małą liczbę cząsteczek Wówczas prawdopodobieństwo pobytu n cząsteczek w danej objętości wyraża się wzorem

$$P(n) = \frac{\nu^n e^{-\nu}}{n!}.$$

Wzory powyższe znalazły ważne zastosowanie w fizyce roztworów kolloidalnych. Sprawdzone przez S v e d b e r g a,

Ilijna, Constantina i innych, posłużyły do interesujących badań nad stosowalnością praw Boyle'a-Charles'a i vant' Hoffa w zawiesinach złota, rtęci i gumiguty. W r. 1904 nie przypuszczał prawdopodobnie Smoluchowski, że rachunki te odegrają tak wybitną rolę w chemii fizycznej. Dla niego stanowiły one wówczas faktycznie tylko wstęp do właściwego zagadnienia.

Jakoż zauważył też natychmiast, że skoro gęstość gazu ulegać może fluktuacyom, przeto wszystkie związki, wielkości i równania teoryi kinetycznej, w których występuje gęstość, winny uledz rewizyi a względnie poprawce. Odnosi się to w równej mierze do równania charakterystycznego gazów zwłaszcza niedoskonałych, jak i do entropii.

Wprowadziwszy odpowiednią poprawkę do wzoru van der Waalsa przekonał się, że siła międzycząsteczkowa zwiększa prawdopodobieństwo zgęszczenia, zaś wartość odchylenia od normy wzrasta gwałtownie w pobliżu stanu krytycznego. Z podziwu godną bystrością dostrzegł, że te fluktuacye gęstości będą prawdopodobnie powodem znanego od czasów Tyndalla zjawiska opalescencyi, które spostrzegano wielokrotnie w pobliżu temperatur krytycznych przy skraplaniu gazów lub rozpuszczaniu mieszanin podwójnych.

Wiadomo, że teorya opalescencyi, opracowana przez Rayleigha, oparta była na przypuszczeniu optycznej niejednorodności, ziarnistości ośrodka. Światło ugina się na ziarnach małych w porównaniu z długością fali; ugięte, liniowo spolaryzowane uchodzi, rozprasza się na boki. Wiązka więc pierwotna o natężeniu I_0 będzie po przejściu przez warstwę o grubości x takiego mętnego ciała, osłabiona, dozna ekstynkcyi według znanego prawa

$$I = I_0 e^{-hx}$$

gdzie e jest podstawą logarytmów naturalnych a wielkość h, czyli t. zw. współczynnik ekstyncyi zależy od współczynników załamania ziaren (μ) i czystego ośrodka (μ_0). Smoluchowski zauważył, że stosunek $\frac{\Delta\mu_0}{\mu_0}$, który jest miarą ziarnistości optycznej ($\Delta\mu_0 = \mu - \mu_0$), będzie można obliczyć ze znanego wzoru Lorenza-Lorentza

$$\frac{\mu^2 - 1}{\mu^2 + 2}\,\frac{1}{\varrho} = Const,$$

wiążącego spółczynnik załamania gazu z jego gęstością, jeśli się przypuści, że ziarna są właśnie wynikiem zagęszczenia. Tą drogą znalazł przybliżony wzór na współczynnik ekstynkcyi, a wzór ten, poprawiony później przez Einsteina, sprawdzili Keesom i Kamerlingh-Onnes w doświadczeniach nad etylenem, zaś Friedländer w mieszaninach podwójnych, w pobliżu temperatur krytycznych.

Interesującą jest uwaga, że tensam wzór zastosowany do gazu doskonałego, prowadzi do znanej formuły Rayleigha na współczynnik ekstynkcyi światła w atmosferze, przy pomocy której wytłómaczył Rayleigh błękit nieba, jako objaw opalescencyi w mętnym ośrodu. Smoluchowski pokazał, że teoryę Rayleigha można uważać za specyalny przypadek teoryi opalescencyi tu naszkicowanej i spodziewał się, że będzie ją można sprawdzić w gazach czystych nie tylko w stanie krytycznym ale i w warunkach normalnych. Dawniejsze doświadczenia Exnera[1]) z roku 1888, powtórzone i zmodernizowane przez Smoluchowskiego w r. 1916, zdają się potwierdzać słuszność tego przypuszczenia. „Tak więc“ — wyraził się kiedyś Smoluchowski — „w błękicie nieba miała „ludzkość od wieków przed oczyma dowód przewagi kinetycz- „nej teoryi nad termodynamiką“.

Takim samym wahaniom, jakie wykazuje gęstość gazu lub koncentracya cząstek zawiesiny w roztworze kolloidalnym, ulegać muszą i inne wielkości, charakteryzujące stan gromadnego układu; a więc n. p. i ciśnienie.

Aby je dostrzedz, należałoby śledzić przesunięcia poszczególnych cząsteczek. Gdybyśmy mogli przez pewien czas patrzeć na jednę i tęsamą cząsteczkę gazu, stwierdzalibyśmy najczęściej, że po niezmiernie zawiłej zygzakowatej drodze oddala się stosunkowo nieznacznie od pierwotnego położenia. Może się nawet zdarzyć przypadkiem, że przy końcu znajdzie się w temsamem miejscu, w którem była początkowo; ale przypadek może również zrządzić, że się oddali bardzo znacznie od początku drogi.

Nie ma mikroskopu, któryby pozwolił oglądać drobiny materyi. Ale jeśli w tłumie niewidzialnych drobin zabłąka się

[1]) F. Exner: Meteorol. Zeitschr. März 1907.

pyłek materyi dość duży, by go dostrzegło oko, uzbrojone mikroskopem, ale dość mały, by się mógł stać igraszką roju rozpędzonych pocisków, wówczas popychany, potrącany, uderzany ze wszystkich stron, będzie bezustannie sam wykonywał zygzakowate, nieregularne, przypadkowe ruchy. Będą one nieporównanie mniej zawiłe niż ruchy drobin; każdy prosty odcinek zygzakowatego toru będzie już wypadkową bardzo wielu niewidzialnych przesunięć. Ale zachowanie się tej grudki materyi będzie widomym obrazem ruchu molekularnego — znanym od r. 1827 pod nazwą ruchów Browna. Tłómaczono je sobie w ten sposób od dawna. Wiedział to Christian Wiener (1863), wiedział Gouy (1889) i Bodaszewski (1881), ale dopiero Einstein, a niezależnie od niego i równocześnie z nim Smoluchowski dostrzegli, że zjawisko to posłużyć może do badania odchyleń od praw termodynamiki.

Wychodząc z założenia, że średnia energia kinetyczna cząstki zawieszonej jest równa średniej energii kinetycznej otaczających ją drobin, że więc ów pyłek materyi jest sam niejako potwornych rozmiarów drobiną, obliczył Smoluchowski średnie przesunięcie, jakiego dozna w pewnym kierunku, w ciągu pewnego czasu.

Przy pomocy rozważań statystycznych, oraz rachunków, podobnych do tych, o których mówiliśmy poprzednio, znalazł wzór na prawdopodobieństwo tego przesunięcia i pokazał, że teorya taka zdaje dobrze sprawę ze wszystkich właściwości ruchów Browna, spostrzeganych pod mikroskopem. A więc: tłómaczy zależność ruchliwości cząstek od ich wielkości; wyjaśnia wpływ tarcia wewnętrznego i temperatury cieczy; a nadto przepowiada, że pod wpływem ciężkości cząstki zawiesiny rozmieszczą się w cieczy według tego samego prawa, według którego zmienia się gęstość w atmosferze nad powierzchnią ziemi. Wzory Smoluchowskiego i Einsteina sprawdzone zostały wielokrotnie przez wielu badaczy zarówno w emulsyach jak i na cząsteczkach zawieszonych w gazie. O znaczeniu tej teoryi dla chemii fizycznej będzie mówił obszerniej inny prelegent.

Dla nas w tej chwili najważniejszym jest fakt — przewidziany przez teoryę — że ruch Brownowski cząstek zawiesiny w polu ciężkości przeciwdziałać będzie opadaniu cząstek na

dno naczynia. Każda cząstka, choć częściej przebywać będzie w warstwach dolnych, czasem, przypadkiem wznieść się może samodzielnie do góry — gromadząc energię potencyalną, kosztem ciepła, bo energii kinetycznej otaczających ją drobin płynu.

Szczegółowa analiza takich przykładów doprowadziła Smoluchowskiego do konsekwencyi nader ważnych i interesujących. Z nich najważniejszą dla teoryi jest niewątpliwie cenne odkrycie Smoluchowskiego, że między zjawiskiem dyfuzyi, ruchami Browna a wahaniami koncentracyi istnieje ścisły wewnętrzny związek. Te trzy określenia: dyfuzya, ruchy Browna i wahania koncentracyi odnoszą się ściślej rzecz biorąc do jednego i tegosamego zjawiska. Ujęte metodami termodynamiki, badane narzędziami grubymi, makroskopowymi, przedstawi się jako — dyfuzya, której bodźcem jest ciśnienie osmotyczne; widziane od strony atomowej, przez szkła mikroskopu przyjmie postać ruchów Browna, o ile będziemy śledzili indywidualne losy jednej cząsteczki, albo objawi się jako wahania koncentracyi, jeśli przedmiotem badania będzie czasowa zmienność liczby cząsteczek, przebywających przez pewien określony czas w ograniczonej przestrzeni.

Uwaga ta rzuca snop jasnego światła na stosunek termodynamiki do atomistyki. Tam gdzie termodynamika pojęciem „fikcyjnego“ ciśnienia osmotycznego zastępuje ruchy molekularne i daje schemat procesu *par excellence* nieodwracalnego, — tam teorya kinetyczna wnika w sam mechanizm przebiegu zjawiska i pozwala zrozumieć powody jego nieodwracalności pozornej. Smoluchowski wykazał to na dwóch przykładach: ruchów Browna przy współudziale siły sprężystej i wahań koncentracyi. Szczególnie pouczającym jest ten drugi przykład, ponieważ można w nim poddać rachunki w każdem niemal stadyum kontroli doświadczenia.

Idzie o odpowiedź na następujące bardzo proste pytanie:

Jak prędko odbywają się owe wahania około stanu normalnego? Jakiego czasu potrzeba, aby układ, który przypadkowo doznał znaczniejszego odchylenia od przeciętnej normy, znalazł się po raz wtóry w tymsamym nieprawdopodobnym stanie?

Okaże się, że ten czas powrotu zależy w wybitnym stopniu od liczby indywiduów, biorących udział w zjawisku i przedłuża się gwałtownie ze wzrostem tej liczby.

Objaśnimy to na przykładzie.

Smoluchowski poddał zawiłym rozważaniom statystycznym surowy materyał spostrzeżeń Svedberga nad wahaniami koncentracyi ultramikroskopowych cząstek kolloidalnych złota. Przypuśćmy, że pole widzenia mikroskopu zaciemnia i rozjaśnia się peryodycznie na krótki przeciąg czasu $^1/_{33}$ części minuty. Svedberg robi obserwacye przez czas dłuższy; stwierdza, że w tych krótkich chwilach liczba cząstek znajdujących się w określonej przestrzeni pola widzenia ulega bezustannym wahaniom, notuje:

1 2 0 0 0 2 0 0 1 3 4 . . . i t. d.;

takich obserwacyi robi 518 i przekonywa się, że liczby 0, 1, 2, 3, 4, 5, powtarzają się dość często, ale w całym tym szeregu pomiarów, zdarzyło się tylko raz jeden, że 6 lub 7 cząstek było w badanej przestrzeni. Przeciętna liczba obecnych cząsteczek wahała się między 1 a 2. Obecność 7 cząsteczek była więc już znacznem odchyleniem od normy. Rachunki Smoluchowskiego wykazują, że przy szybkości pomiarów Svedberga (39 na minutę), stan ten powtarzałby się przeciętnie co 27 minut. Ale gdyby raz, przypadkiem, zdarzyło się, że 17 cząstek było w przestrzeni badanej, to stan tak „nieprawdopodobny" powtórzyćby się mógł dopiero przeciętnie po 500000 lat.

Równie pouczającym jest następujący przykład:

Zamknijmy powietrze w stanie normalnym w kulce szklanej o promieniu r cm. Nie jest a priori niemożliwem, aby w pewnej przestrzeni tego naczynia koncentracya tlenu wzrosła raz o 1 procent skutkiem samodzielnego dzielenia się mieszaniny. Pytamy: jakiego czasu potrzeba, aby to nieprawdopodobne zjawisko powtórzyło się ponownie? Rachunki Smoluchowskiego okazują, że jeśli obserwacye ograniczymy do przestrzeni leżących na granicy rozpoznawalności w mikroskopie a więc n. p. do obszaru kulki o promieniu $r = 10^{-5}$ cm, tosamo odchylenie od normy powtórzy się już po 10^{-11} sek; będzie więc tak częste, że go dostrzedz wcale niepodobna. W kulce o promieniu 5 razy większym czekać by na nie wy-

padło już 10^{68} sek., a w obszarze kulki o promieniu $r = 1$ cm, który może już być obserwowany gołem okiem, zjawisko to powtórzy się po $10^{(10^{14})}$ sek. — więc życia by nie starczyło, by się go doczekać.

Okazuje się przeto, że „odwracalność“ czy „nieodwracalność“ to nie cechy istotne pewnych zjawisk (n. p. dyfuzyi czy przewodnictwa ciepła i t. p.), ale następstwo warunków i metody badania. Odwracalnem okaże się zjawisko, jeżeli czas powrotu stanu początkowego będzie krótki w porównaniu z czasem obserwacyi; nieodwracalnem okaże się tosamo zjawisko, jeżeli naodwrót czas obserwacyi będzie krótki w porównaniu z czasem powrotu stanu początkowego. Oczywistem jest, że z tego punktu widzenia nie ma sprzeczności między termodynamiką a teoryą kinetyczną: spór trwający tak długo stał się bezprzedmiotowym. O ile idzie o sprawność teoryi rozstrzygnięty został — jak dotąd, nie wiadomo czy na zawsze — na korzyść atomistyki.

Jakie stąd wynikają konsekwencye dla drugiej zasady termodynamiki? Czy pozbawiona jest wartości? Czy można skonstruować „perpetuum mobile“ drugiego rodzaju t. j. motor, któryby wytwarzał pracę kosztem ciepła zaczerpniętego z otoczenia?

Na pierwszy rzut oka zdawałoby się, że — tak. Wszakżeż widzieliśmy, że cząstka zawiesiny wznosiła się sama wbrew sile ciężkości, kosztem ciepła t. j. energii kinetycznej otaczającego płynu. Przekonaliśmy się również, że mieszanina dwóch gazów może przypadkiem rozdzielić się sama, tworząc różnice koncentracyi. Należałoby więc tylko zrobić stosowny wentyl, któryby korzystając z tych przypadkowości nie przepuszczał zabłąkanych cząsteczek z powrotem. Nagromadzoną w ten sposób energię możnaby oczywiście zużyć do wykonania pracy.

Ale zastanawiając się nad niemożliwością wykonania takiego przyrządu, zauważył S m o l u c h o w s k i słusznie, że wentyl ten musiałby być tak subtelny, iż sam wykonywałby ruchy Brownowskie. Czasem, przypadkiem, spełniłby zadanie. Ale motor, którego konstrukcyę oparto na takiej zasadzie, miałby dzielność równą zeru, bo im większy miałby być zapas nagromadzonej energii, tem dłużejby trzeba czekać na te szczęśliwe, wyjątkowe okazye.

Druga zasada termodynamiki pozostanie więc w praktyce ważną i prawdziwą. Ale kinetyczna teorya uczy, że trzeba ją tylko nieco inaczej wysłowić: Niemożliwem jest zbudowanie takiego motoru, któryby stale wytwarzał pracę kosztem ciepła zaczerpniętego z otoczenia. Poprawka na pozór drobna, w jednem słowie „stale“ zawarta, — ale istotna i ważna.

Na tem zakończę.

Wystawiłem może cierpliwość słuchaczy na ciężką próbę przykuwając ich uwagę na czas tak długi do tych rozważań subtelnych i trudnych, które mi zreferować wypadło. A jednak nie wyczerpałem tematu. Niech mi więc wolno będzie jeszcze wspomnieć bodaj słowem o dawniejszych pracach Smoluchowskiego, poświęconych zagadnieniu przewodnictwa cieplnego w rozrzedzonych gazach. Pokazał w nich, że przy znacznem rozrzedzeniu, gdy droga swobodna jest większa niż rozmiary naczynia, przewodnictwo odbywać się powinno w sposób zupełnie różny od normalnego. Zjawisko to, zwane skokiem temperatury na powierzchni zetknięcia ciała stałego z gazem bardzo rozrzedzonym, związane będzie na zawsze z nazwiskiem Smoluchowskiego. Jeśli już muszę ograniczyć się do najważniejszych, to nie chciałbym jednak zupełnem pominąć milczeniem interesujących studyów nad prawem Stokes'a, nad hydrodynamiką, nad elektryczną endosmozą i kataforezą, oraz nad koagulacyą roztworów kolloidalnych.

Lecz nie pora to i nie miejsce na wygłaszanie wyczerpującej monografii o Smoluchowskim.

Liczną jest dziś rzesza pracowników naukowych. Są między nimi obok geniuszów, zasłużeni i sumienni, krytyczni i uczeni, — ale nie wielu jest takich, którzy mają odwagę i siłę piąć się samotnie na szczyty myśli. Do takich należał Smoluchowski. Nazywał się chętnie romantykiem w nauce; w określeniu tem mieści się charakterystyka trafna i sprawiedliwa. Nie nęcił go jasny szlak fizyki matematycznej, którym idą, uzbrojeni w potężne narzędzia analizy, zwolennicy klasyków typu Fouriera, Lagrange'a czy Poincarégo. Nie pociągała go drobiazgowa żmudna praca obserwatora, śledzącego z mozołem szczegóły zjawiska przy pomocy skomplikowanych, dokładnych, ilościowych pomiarów. Do pracy naukowej zabie-

rał się tak, jak się wybiera turysta na zdobycie trudnej turni. Z lekkim, najniezbędniejszym rynsztunkiem matematycznych środków pomocniczych zdążał najkrótszą drogą ku obranemu celowi; rozważnie ale śmiało przechodził nieraz przez ryzykowną kładkę prowizorycznego rachunku, oględnie omijał, czasem zręcznie przeskoczył przeszkodę dla skrócenia drogi, — byle tylko dojść tam, skąd widać nowe nieznane obszary, szczyty i przełęcze. Wiedział, że ścieżkę, którą sobie toruje na bezdrożu, trzeba będzie kiedyś umocnić, ubezpieczyć, rozszerzyć, zamienić na bity trakt, dostępny mniej odważnym, czy bardziej oględnym wędrowcom, — ale szedł naprzód, trafnym wiedziony instynktem, aż dochodził do celu sam, często pierwszy. W chwili, gdy go przedwcześnie, w pełni sił, oderwała śmierć od warsztatu pracy, był już tem, czem być pragnął, — wybitnym twórczym pionierem nauki.

Przemówienie p. A. Gałeckiego p. t.: Badania M. Smoluchowskiego w dziedzinie układów mikroskopijnych.

Przypada mi w udziale omówienie prac prof. Smoluchowskiego, będących w ściślejszym związku z chemją teoretyczną.

Już to jedno, że Smoluchowski najżywiej, najskuteczniej przyczynił się do renesansu atomistyki, co więcej — do doświadczalnego ugruntowania tej teorji, na której się wspiera współczesna chemja ogólna, już to jedno zapisuje imię Smoluchowskiego trwałemi zgłoskami w dziejach chemji teoretycznej. Smoluchowski, operując koncepcjami teoretycznemi stale stał na gruncie obserwacyj doświadczalnych, szukając w doświadczeniu potwierdzenia swych koncepcyj teoretycznych, albo też znajdując w doświadczeniu źródło do głębokich swych pomysłów teoretycznych. Smoluchowski był uosobieniem ideału fizyka nowoczesnego, łączącego w sobie szczere, prawdziwe poczucie fizyczne z polotem głębokiego teoretyka.

Stosunek Smoluchowskiego do rzeczywistości dostępnej dla doświadczenia miał swoisty urok: ten mistrz przenikliwości zbliżał się do niej nietylko ze szkiełkiem w oku i miarką w ręku, nietylko z całem skupieniem obserwatora, lecz i z żywem a radosnem przejęciem, które płynęło zarówno